

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
27. März 2003 (27.03.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/025258 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C25D 13/22,
13/02, C23C 26/00, C04B 41/51

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): TECHNISCHE UNIVERSITÄT ILMENAU
[DE/DE]; Postfach 10 05 65, 98684 Ilmenau (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/10535

(72) Erfinder; und

(22) Internationales Anmeldedatum:
19. September 2002 (19.09.2002)

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KERN, Heinrich
[DE/DE]; Am Tonteich 25, 98693 Ilmenau (DE).
KRÜGER, Horst, Günter [DE/DE]; Gabelsbergstrasse
22, 98693 Ilmenau (DE). SCHINDLER, Uwe [DE/DE];
Lietzenwiesen 3, 99326 Singen (DE). KNOTE, Andreas
[DE/DE]; August-Bebel-Strasse 17, 98693 Ilmenau (DE).

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(74) Anwalt: ENGEL, Christoph, K.; Engel & Weihrauch,
Marktplatz 6, 98527 Suhl (DE).

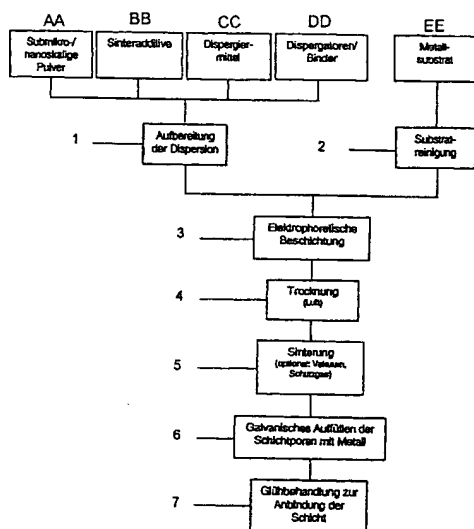
(30) Angaben zur Priorität:
101 46 341.3 20. September 2001 (20.09.2001) DE
102 40 291.4 31. August 2002 (31.08.2002) DE

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD FOR THE COATING OF ELECTRICALLY CONDUCTING SUPPORT MATERIALS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR BESCHICHTUNG VON ELEKTRISCH LEITFÄHIGEN TRÄGERWERKSTOFFEN



AA... SUBMICRO/NANOSCALE POWDER
BB... SINTER ADDITIVE
CC... DISPERSING AGENT
DD... DISPERSANTS/BINDER
EE... METAL SUBSTRATE
1:- PREPARATION OF THE DISPERSION
2:- SUBSTRATE CLEANING
3:- ELECTROPHORETIC COATING
4:- DRYING (AIR)
5:- SINTERING (OPTIONAL: VACUUM, PROTECTIVE GAS)
6:- GALVANIC FILLING OF LAYER PORES WITH METAL
7:- ANNEALING TREATMENT FOR BINDING THE LAYERS

(57) Abstract: The aim of the invention is to produce a composite material layer with several method steps and combines the advantageous material properties of the applied materials. Said aim is achieved, by the application of the method steps of electrophoretic coating, sintering, galvanic filling of the layer pores with metal and subsequent annealing to bind the layers to the support material. Said material composite layers are applied for protection against corrosion and wear amongst others, preferably to metallic conducting support materials.

(57) Zusammenfassung: Die Aufgabe der Erfindung besteht darin, über mehrere Verfahrensschritte eine Stoffverbundschicht zu erzeugen, die die vorteilhaften Materialeigenschaften der verwendeten Stoffe miteinander vereint. Diese Aufgabe wird durch die Verfahrensschritte elektrophoretische Beschichtung, Sinterung, galvanisches Auffüllen der Schichtporen mit Metall und anschließende Glühbehandlung zur Anbindung der Schicht an den Trägerwerkstoff gelöst. Die erfindungsgemässen Stoffverbundschichten werden zum Schutz gegen Korrosion, Verschleiss o.ä. auf vorzugsweise metallischen leitfähigen Trägerwerkstoffen aufgebracht.

WO 03/025258 A1



CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

- (84) **Bestimmungsstaaten (regional):** ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Erklärung gemäß Regel 4.17:

— *Erfindererklärung (Regel 4.17 Ziffer iv) nur für US*

Veröffentlicht:

— *mit internationalem Recherchenbericht*
— *vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen*

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

Verfahren zur Beschichtung von elektrisch leitfähigen
Trägerwerkstoffen

5

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Beschichtung von elektrisch leitfähigen Trägerwerkstoffen mit einer Stoffverbundschicht, bei welchem elektrophoretische und galvanische Abscheidung miteinander kombiniert werden.

10

Es ist bekannt, dass insbesondere metallische Werkstoffe zum Schutz gegen Korrosion, Verschleiß oder aus ästhetischen Gründen beschichtet werden. Hierfür gibt es je nach Art und Funktion der Schicht die unterschiedlichsten Verfahren, bspw.

15

Lackieren, Plasmabeschichten, Galvanisieren.

20

Bekannt sind auch elektrophoretische Verfahren für das Auftragen von Schichten, z. B. das elektrophoretische Tauchlackieren, für das eine ganze Reihe von Patenten angemeldet wurde. So werden in den deutschen Patenten DE 43 30 002 C1 ein Verfahren zur Lackierung von metallischen Substraten oder in DE 41 42 997 C1 eine Vorrichtung zum elektrophoretischen Tauchlackieren beschrieben.

25

Stand der Technik ist auch die Anwendung der Elektrophorese für die Herstellung keramischer Schichten auf metallischen Werkstoffen. So beschreibt das europäische Patent EP 0 381 179 die Abscheidung einer keramischen Schutzschicht auf Edelmetallen, mit dem Ziel, den Materialverlust bei

30

Anwendungen im Hochtemperaturbereich zu verringern.

BESTÄTIGUNGSKOPIE

Ein anderes europäisches Patent EP 0 204 339 beinhaltet das Auftragen einer Glas/Keramik- Schicht auf einen Metallgrundkörper, um den Verschleißwiderstand des Bauteils zu verbessern.

5

Auch die Realisierung von Mehrfachbeschichtungen ist bekannt. So beschreiben das Patent US 5,741,596 die Herstellung einer dreilagigen Oxydationsschutzschicht und das Patent JP 06 287 798 A eine mehrlagige Oberflächenbeschichtung auf
10 einer Magnesiumlegierung.

Für alle diese Beschichtungen ist charakteristisch, dass die stoffliche Zusammensetzung der Schicht (oder bei Mehrlagenbeschichtung, die stoffliche Zusammensetzung einer Lage) in
15 einem Verfahrensschritt gebildet wird.

In der US 5,925,228 ist ein Verfahren zur Versiegelung einer porösen Beschichtung eines elektrisch leitfähigen Substrats angegeben. Dazu werden keramische Vorläuferkomponenten
20 elektrophoretisch auf der Beschichtung abgelagert, woraufhin die Beschichtung erwärmt wird, um eine chemische Reaktion zur Ausbildung der in die Beschichtung eingebundenen Keramik hervorzurufen. Auch bei diesem Verfahren besteht die erzeugte Versiegelungsschicht aus einem einzigen Material - nämlich
25 Keramik, so dass die Eigenschaften dieser Schicht von dieser Keramiksicht bestimmt werden. Es ist nicht möglich, die Eigenschaften mehrerer Materialien bzw. Materialgruppen vorteilhaft miteinander zu kombinieren.

Die Aufgabe der Erfindung besteht demgegenüber darin, über mehrere Verfahrensschritte eine Schicht auf Trägerwerkstoffen zu erzeugen, die aus verschiedenen Stoffen mit unterschiedlichen Eigenschaften besteht und somit einen Stoffverbund darstellt, dessen resultierende Eigenschaften an die jeweiligen Anforderungen der Beschichtungs- bzw. Versiegelungsaufgaben angepasst sein können.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, dass in einem ersten Verfahrensschritt ein elektrisch leitfähiger Grundkörper, vorzugsweise aus Metall, in eine Dispersion mit keramischen Partikeln getaucht und durch Zuschalten eines elektrischen Feldes elektrophoretisch beschichtet wird.

Die Dispersion setzt sich zusammen aus dem Dispergiermedium, dem Pulver sowie Zusätzen, die den elektrophoretischen Effekt verstärken und die für das Handling notwendige Grünfestigkeit der Schicht sichern. Als Pulver werden Oxide, wie TiO_2 , SiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 , aber auch andere nichtmetallisch-anorganische Verbindungen mit Korngrößen vorzugsweise $< 1 \mu\text{m}$ eingesetzt.

Nach dem Trocknen der Schicht an der Luft werden in einem zweiten Verfahrensschritt die organischen Bestandteile ausgeheizt und die Teilchen an den Korngrenzen soweit versintert, dass ein Skelettkörper mit einer offenen Porosität von 30 bis 60 Volumenprozent und einem gleichmäßigen Porengefüge im Submikrometerbereich entsteht. Bei oxydationsempfindlichen Unterlagen erfolgt die Temperaturbehandlung im Vakuum oder unter Schutzgas.

In einem dritten Verfahrensschritt erfolgt das Auffüllen der offenen Porosität mit Metall, Polymer oder nichtmetallisch-anorganischen Materialien. Als bevorzugtes Verfahren kommt bei Metallen die Galvanotechnik zum Einsatz. Für die Auffüllung mit Polymeren eignet sich die Tauchinfiltration, ggf. mit Vakuumunterstützung, und bei nichtmetallisch-anorganischen Materialien lässt sich die Sol-Gel-Technik vorteilhaft einsetzen, ggf. in Verbindung mit der Elektrophorese.

- 10 In einem weiteren Verfahrensschritt werden Maßnahmen zur Verbesserung der Schichthaftung durchgeführt. So empfiehlt sich bei den galvanisch verfüllten Keramik-Metall-Komposit-
- 15 schichten eine thermische Behandlung, bei der eine stoffschlüssige Anbindung der Schicht an das Substrat durch Diffusionsprozesse erreicht wird. Dadurch ist eine sehr gute Substrathaftung der Kompositschicht an das Substrat gewährleistet. Die Schicht zeichnet sich außerdem durch eine hohe Schadenstoleranz gegenüber mechanischer Beanspruchung aus. Bei der Verwendung anderer Auffüllmaterialien kann die
- 20 Schichthaftung auch durch Mehrfachinfiltration im Wechsel mit thermischen Prozessen verbessert werden.

Der Vorteil dieses Stoffverbundes gegenüber dem Stand der Technik besteht darin, dass innerhalb einer Schicht zwei oder

25 mehrere verschiedene Materialien bzw. Materialgruppen, bspw. Metall und Keramik, nebeneinander vorliegen. Jede Komponente für sich stellt bei diesem Schichtwerkstoff quasi eine eigenständige zusammenhängende Schicht dar, deren Porosität durch die andere Komponente aufgefüllt ist. Diese Durchdringung

30 zweier Schichten bedeutet einen Wechsel der Komponenten über submikrometergroße Abmessungen. Es ergibt sich ein neuer Werkstoff, der die Eigenschaften beider Komponenten miteinan-

der verbindet, z. B. die hohe Härte und Verschleißfestigkeit der Keramik mit der Duktilität der Metalle.

- 5 Merkmale und Einzelheiten des erfindungsgemäßen Verfahrens ergeben sich aus der nachstehenden Beschreibung eines Ausführungsbeispiels unter Bezugnahmen auf die beigefügte Fig. 1.
- 10 Für die Herstellung von Keramik-Metall-Verbundschichten auf Stahl wird zunächst im Schritt 1 eine Dispersion hergestellt, die Ethanol, Wasser, stabilisiertes ZrO_2 -Pulver mit einer Primärkorngröße von 40 nm sowie 4-Hydroxybenzoesäure als
- 15 wesentliche Bestandteile enthält. Damit eine homogene Verteilung von Individualpartikeln in der Dispersion erreicht wird, sollten diese in einem Dissolver oder unter Zuhilfenahme von Ultraschall aufbereitet werden. Die Oberfläche des Stahlsubstrates ist vor der Beschichtung mit einem Entfettungsmittel zu reinigen.
- 20 Die eigentliche Beschichtung der Bauteile erfolgt in vier wesentlichen Verfahrensabschnitten. Im ersten Verfahrensabschnitt wird das Stahlteil nach einer Reinigung im Schritt 2 in die Dispersion eingetaucht und durch Zuschalten eines
- 25 elektrischen Gleichfeldes elektrophoretisch im Schritt 3 mit den keramischen Partikeln beschichtet.

Nachdem die gewünschte Schichtdicke erreicht ist, wird das Bauteil aus der Dispersion entnommen und im Schritt 4 an der

30 Luft getrocknet.

Im zweiten Verfahrensabschnitt wird die aufgebraachte Schicht thermisch fixiert. Dazu werden im Schritt 5 die organischen Bestandteile ausgeheizt und die Oberflächen der Teilchen soweit versintert, bis eine stabile Keramikmatrix mit einer
5 offenen Porosität von ca. 50 Volumenprozent entsteht. Wegen der geringen Oxydationsbeständigkeit von Stahl erfolgt das Sintern im Vakuum oder unter Schutzgas.

Im dritten Verfahrensabschnitt wird die offene Porosität im
10 Schritt 6 galvanisch mit Metall aufgefüllt. Besonders gut bewährt hat sich das Auffüllen mit Nickel, dem weitere Metalle zur Ausbildung spezieller Eigenschaften zugesetzt sein können. Nach dem galvanischen Prozess erfolgt im Schritt 7 eine Glühbehandlung, mit der die Haftfestigkeit der Schicht
15 zum Stahl verbessert wird. Genutzt wird hierbei die gute Löslichkeit des Nickels im Eisen, die zur Ausbildung einer Diffusionsschicht und damit zur Ausbildung von chemischen Bindungen zwischen aufgebrachter Schicht und Substrat führt.

20 Die so erzielten Schichten stellen einen Metall-Keramik-Verbund dar, bei dem Metall und Keramik in submikrometergroßen Abständen wechseln.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Beschichtung von elektrisch leitfähigen Trägerwerkstoffen mit Keramik-Metall-Verbundschichten, die folgenden Schritte umfassend:
- elektrophoretische Abscheidung (3) einer keramischen Schicht auf dem elektrisch leitfähigen Trägerwerkstoff;
 - thermisches Verfestigen (5) der keramischen Schicht, so dass eine offene Porosität von 30 bis 60 Volumenprozent verbleibt;
 - Auffüllen (6) der porösen keramischen Schicht mit einer metallischen Komponente;
 - Wärmebehandlung (7) der resultierenden Metall-Keramik-Verbundschicht, zur stoffschlüssigen Verbindung der Verbundschicht mit dem Trägerwerkstoff.
2. Verfahren nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, dass für die Abscheidung (3) der keramischen Schicht nichtmetallisch-anorganische Partikel mit Korngrößen $< 1 \mu\text{m}$ verwendet werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2 dadurch gekennzeichnet, dass das Auffüllen (6) der porösen keramischen Schicht mit der metallischen Komponente durch elektrochemische oder galvanotechnische Verfahren erfolgt.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3 dadurch gekennzeichnet, dass die Wärmebehandlung (7) zur Verbindung der Verbundschicht mit dem Trägerwerkstoff als Glühbehandlung ausgeführt wird, um eine Diffusion der Metallkomponente in das Trägersubstrat zu erzielen.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass vor dem thermischen Verfestigen (5) die ausgebildete keramische Schicht an der Luft getrocknet wird (4).
- 5 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass vor der elektrophoretischen Abscheidung (3) der keramischen Schicht der Trägerwerkstoff gereinigt und entfettet wird (2).
- 10 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass für die elektrophoretische Abscheidung (3) eine Dispersion aus dem Dispergiermedium, Pulver sowie den elektrophoretischen Effekt verstärkenden Zusätzen verwendet wird.

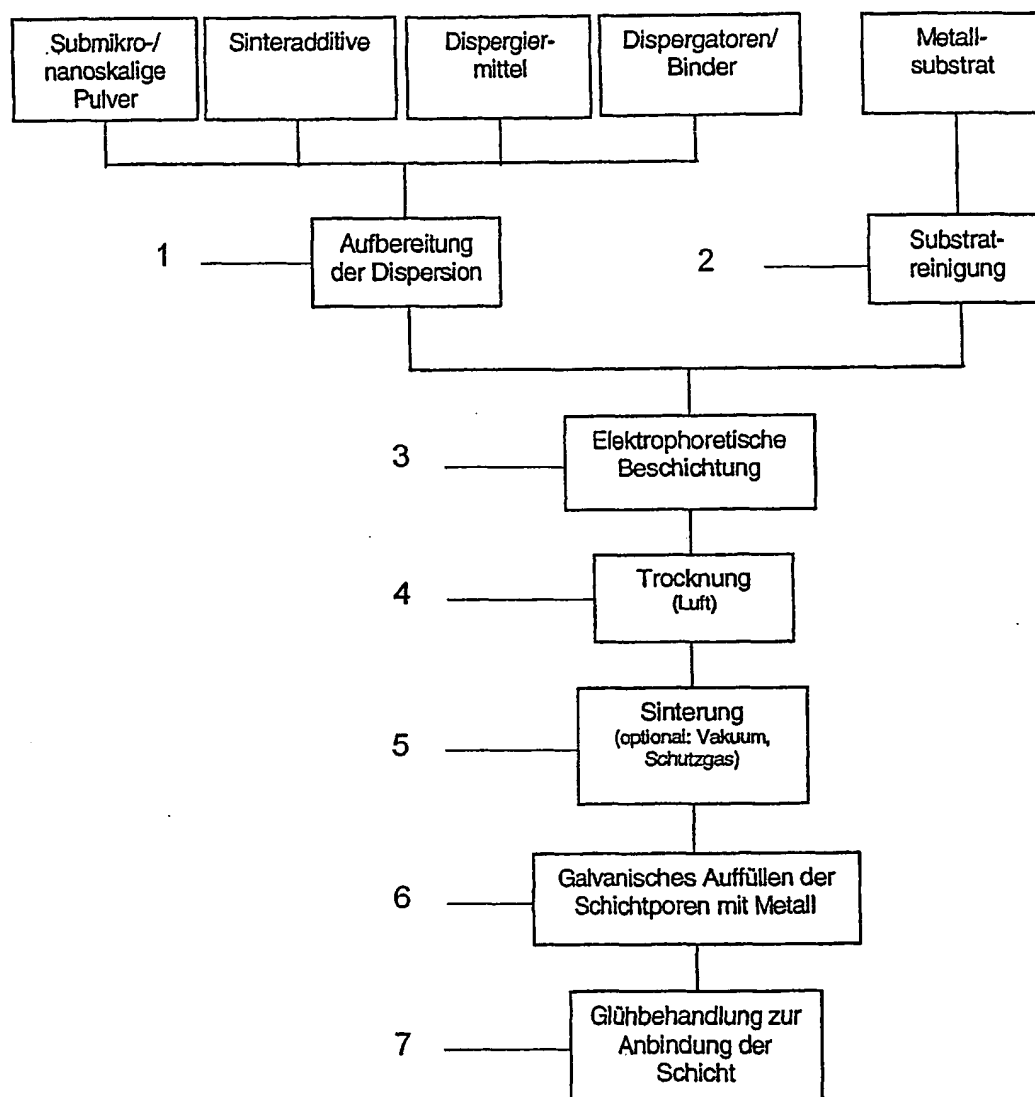


Fig. 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 02/10535

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C25D13/22 C25D13/02 C23C26/00 C04B41/51

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C25D C22C C23C C04B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 99 50480 A (CHERNIAK LIUDMILA ; GAL OR LEAH (IL); FRIEDMAN MARK M (IL); GOLDNER) 7 October 1999 (1999-10-07) example 3	1,5
Y	US 5 735 332 A (READEY DENNIS W ET AL) 7 April 1998 (1998-04-07) column 10; examples claim 1	1,5
A	US 5 078 837 A (DESCAMP MARTINE ET AL) 7 January 1992 (1992-01-07) claims 1,2	1-4
	-/--	



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

G document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

9 January 2003

Date of mailing of the international search report

21/01/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Zech, N

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 02/10535

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 338 433 A (FIELD ELMER L ET AL) 16 August 1994 (1994-08-16) column 4, line 50 -column 5, line 14 column 5, line 64 -column 6, line 15; example 4 ---	1-3,5
A	GB 1 259 626 A (TRW INC.) 5 January 1972 (1972-01-05) page 1, column 2, line 60-63 page 4, column 2, line 80-83 ---	1
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1999, no. 14, 22 December 1999 (1999-12-22) & JP 11 240781 A (AGENCY OF IND SCIENCE & TECHNOL), 7 September 1999 (1999-09-07) abstract -----	1

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 02/10535

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9950480	A	07-10-1999	US 6059949 A AU 3006699 A EP 1073781 A1 WO 9950480 A1	09-05-2000 18-10-1999 07-02-2001 07-10-1999
US 5735332	A	07-04-1998	AU 5131293 A BR 9307067 A CA 2145161 A1 EP 0662019 A1 JP 8501500 T WO 9406585 A1 US 5503122 A US 5700373 A US 5525374 A US 5676907 A US 5626914 A US 5614043 A US 6338906 B1 US 2001044999 A1 US 6346317 B1 US 6143421 A US 6247221 B1	12-04-1994 29-06-1999 31-03-1994 12-07-1995 20-02-1996 31-03-1994 02-04-1996 23-12-1997 11-06-1996 14-10-1997 06-05-1997 25-03-1997 15-01-2002 29-11-2001 12-02-2002 07-11-2000 19-06-2001
US 5078837	A	07-01-1992	FR 2638781 A1 CA 2002467 A1 DE 68906761 D1 DE 68906761 T4 EP 0368753 A1 US 5079100 A	11-05-1990 09-05-1990 01-07-1993 11-11-1993 16-05-1990 07-01-1992
US 5338433	A	16-08-1994	NONE	
GB 1259626	A	05-01-1972	DE 1914317 A1	08-10-1970
JP 11240781	A	07-09-1999	JP 2942823 B2	30-08-1999

PCT/EP 02/10535

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/10535

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 5 338 433 A (FIELD ELMER L ET AL) 16. August 1994 (1994-08-16) Spalte 4, Zeile 50 -Spalte 5, Zeile 14 Spalte 5, Zeile 64 -Spalte 6, Zeile 15; Beispiel 4	1-3,5
A	GB 1 259 626 A (TRW INC.) 5. Januar 1972 (1972-01-05) Seite 1, Spalte 2, Zeile 60-63 Seite 4, Spalte 2, Zeile 80-83	1
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1999, no. 14, 22. Dezember 1999 (1999-12-22) & JP 11 240781 A (AGENCY OF IND SCIENCE &TECHNOL), 7. September 1999 (1999-09-07) Zusammenfassung	1

Formblatt PCT/ISA/210 (Fortsetzung von Blatt 2) (Juli 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/10535

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9950480	A	07-10-1999	US 6059949 A 09-05-2000
		AU 3006699 A 18-10-1999	
		EP 1073781 A1 07-02-2001	
		WO 9950480 A1 07-10-1999	
US 5735332	A	07-04-1998	AU 5131293 A 12-04-1994
		BR 9307067 A 29-06-1999	
		CA 2145161 A1 31-03-1994	
		EP 0662019 A1 12-07-1995	
		JP 8501500 T 20-02-1996	
		WO 9406585 A1 31-03-1994	
		US 5503122 A 02-04-1996	
		US 5700373 A 23-12-1997	
		US 5525374 A 11-06-1996	
		US 5676907 A 14-10-1997	
		US 5626914 A 06-05-1997	
		US 5614043 A 25-03-1997	
		US 6338906 B1 15-01-2002	
		US 2001044999 A1 29-11-2001	
		US 6346317 B1 12-02-2002	
		US 6143421 A 07-11-2000	
		US 6247221 B1 19-06-2001	
US 5078837	A	07-01-1992	FR 2638781 A1 11-05-1990
		CA 2002467 A1 09-05-1990	
		DE 68906761 D1 01-07-1993	
		DE 68906761 T4 11-11-1993	
		EP 0368753 A1 16-05-1990	
		US 5079100 A 07-01-1992	
US 5338433	A	16-08-1994	KEINE
GB 1259626	A	05-01-1972	DE 1914317 A1 08-10-1970
JP 11240781	A	07-09-1999	JP 2942823 B2 30-08-1999